

مطالعه و بررسی تأثیر نانوذرات سیلیکات پلیمری بر مقاومت و دوام بتن



پیام احترامیان* کارشناسی ارشد مهندسی عمران دانشگاه علوم تحقیقات فارس، مشاور
معاون عمرانی و مسئول حراست حوزه معاونت فنی و عمرانی شهرداری
امیدرضا بهادری نژاد دانشجوی دکتری عمران دانشگاه بوعلی سینا، کارشناس ارشد معاونت
فنی و عمرانی شهرداری شیراز

چکیده

دستیابی به خواص ایدئال بتن و تحقق بخشیدن به ارتقاء پارامترهای فیزیکی و مکانیکی آن، سبب شده است تا امروزه پوزولان‌ها جایگاه ثابتی در میان اجزاء تشکیل دهنده بتن پیدا کنند. یکی از مواد پوزولانی بسیار جدید که به مدد پیشرفت‌های اخیر در عرصه‌ی فناوری نانو حاصل شده است، نانوسیلیس می‌باشد. ترک‌های بتن اجراشده به دلایل مختلفی ایجاد می‌شود. تغییرات حجمی بتن و به‌ویژه خمیر سیمان و عوامل محیطی و اجرایی و دوره‌های ذوب و یخ، از عوامل اصلی ایجاد ترک در بتن است. بدین ترتیب همواره ترک در بتن از عوامل کنترل‌ناپذیر بوده است و از لحاظ مقاومت و دوام در بتن تأثیرگذار می‌باشد. محققین همواره به دنبال راه‌حلی برای رفع این مشکل بوده‌اند. نانوسیلیس به علت داشتن سطح ویژه‌ی بسیار زیاد، چسبندگی بسیار قوی با سیمان هیدراته تشکیل می‌دهد و از رشد بیشتر بلورهای هیدروکسید کلسیم جلوگیری می‌کند و ترک‌های ریز و منافذ موئین را پر کرده، در نهایت سبب متراکم ساختن سیمان، افزایش مقاومت و دوام و افزایش عمر مفید بتن می‌شود. یکی از مشکلات نانوسیلیس‌ها، عملکرد نامناسب در هنگام وقوع ترک در بتن است. از سوی دیگر، شیوه‌های بهره‌گیری از نانوکپسول‌ها برای ترمیم هدفمند در علوم جدید در حال پیشرفت است. از این‌رو در این پژوهش ابتدا به روند سنتز نانوماده‌ای چندمنظوره (نانوکپسول‌های پلیمری با روکش سیلیکاتی) پرداخته شد. برای بررسی تأثیرات نانوکپسول ساخته‌شده بر خواص بتن و بررسی خودترمیمی هوشمندانه در هنگام وقوع ترک، طرح‌هایی با جایگزین کردن ۱۰ درصد نانوکپسول با مواد سیمانی و همچنین بدون آن

* نویسنده مسئول: (ArianPcinc@gmail.com)

ساخته شده است. در این راستا ابتدا نمونه‌ها در ۱۵۰ دوری ذوب و یخ قرار داده شد؛ سپس پارامترهای دوامی و مقاومتی با آزمایش‌های سرعت پالس فراصوت و مقاومت فشاری مورد ارزیابی قرار گرفت. برای ارزیابی ریزساختاری عملکرد نانوکپسول‌ها، تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) از نانوکپسول‌ها و نمونه‌ی بتنی تهیه شده است. از مهم‌ترین نتایج پژوهش حاضر، افزایش ۷۰ درصدی مقاومت فشاری در آزمون‌های غنی‌شده با نانوکپسول می‌باشد. براساس نتایج پژوهش حاضر، دوره‌های ذوب و یخ، میزان مقاومت فشاری آزمون‌های مرجع را بیش از ۲۰ درصد کاهش می‌دهد؛ درحالی‌که در آزمون‌های غنی‌شده با نانوکپسول، عملکرد هسته‌ی نانوکپسول تولیدی مقادیر افت مقاومتی را به حدود ۲/۵ درصد تا ۵ درصد کاهش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: ترمیم هوشمند، نانوکپسول، مقاومت فشاری، ریزساختار.

۱. مقدمه

علم نانومواد، حرکتی جدید در سیستم تولید و استفاده‌ی نوین از مواد ایجاد کرده است. وقتی مواد بسیار کوچک می‌شوند، خواص جدید توجه برانگیزی پیدا می‌کنند. بعضی از این خواص که موجب کاربرد وسیع نانومواد شده است، شامل افزایش در سطح مخصوص، آشکار ساختن خواص مهندسی مفید، افزایش سختی، افزایش شکل‌پذیری مواد و افزایش بسیار زیاد فعالیت شیمیایی مواد است (اوحدی و همکاران، ۲۰۱۲؛ اوحدی و امیری، ۲۰۱۱). پتانسیل نانومواد، فقط یک بخش از علم فن‌آوری نانومواد است که نتایج و پی‌آمدهای مفیدی دارد و برخی دیگر از فواید آن‌ها به شرح زیر است (لاینس، ۲۰۰۸؛ اوحدی و امیری، ۲۰۱۱). ۱. کمک به راه‌حل‌های مسائل زیست‌محیطی؛ ۲. تولید مواد و محصولات با خواص جدید؛ ۳. بهبود فن‌آوری‌های موجود و توسعه‌ی مواد کاربردی؛ ۴. بهینه‌سازی شرایط اولیه برای کاربردهای عملی. در حقیقت کاربرد فناوری نانو از کاربرد عناصر پایه نشئت می‌گیرد. هر کدام از این عناصر پایه، ویژگی‌های خاصی دارند که استفاده از آن‌ها در زمینه‌های مختلف، موجب ایجاد خواص جالبی می‌شود (اوحدی و همکاران، ۲۰۱۲؛ اوحدی و امیری، ۲۰۱۱؛ لاینس، ۲۰۰۸). نانوکپسول‌ها، کپسول‌هایی با قطر نانومتری هستند که می‌توان مواد مدنظر را درون آن‌ها قرار داد و کپسوله کرد.



سیمان ماده‌ای است که اجزای بتن را به هم می‌چسباند و در پروژه‌های عمرانی کاربرد بسیار زیادی دارد (سنف و همکاران، ۲۰۰۹؛ هووای و همکاران، ۲۰۰۴). به‌طور کلی استفاده از نانوذرات، ویژگی‌های بسیاری از مواد را بهبود می‌بخشد که این باعث افزایش روزافزون تحقیقات روی خواص این ذرات شده است (لاینس، ۲۰۰۸). در واقع نانومواد ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فردی دارند که باعث تولید مواد مؤثرتری نسبت به مواد کنونی می‌شوند (سنف و همکاران، ۲۰۰۹). به‌طور مشخص، نانومواد ساختار مواد ساختمانی مانند سیمان و بتن را بهبود می‌بخشد (هووای و همکاران، ۲۰۰۴). در نتیجه، استفاده از مواد نانو در تولید سیمان و بتن خواص ریزساختار مصالح عمرانی بهبود می‌دهد. از طرفی، چون مقاومت مکانیکی و طول عمر ساختمان‌های بتنی به وسیله‌ی ریزساختار و انتقال جرم در مقیاس نانو تعیین می‌شود، استفاده از این مواد در بتن و سیمان در اکثر مواقع مفید و مؤثر بوده است (متیرو و همکاران، ۲۰۰۹). اندازه‌ی ذرات می‌تواند ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سیمان را به طور مشهودی تحت تأثیر قرار دهد (کی و استراو، ۲۰۰۵). کاهش در اندازه‌ی ذرات سیمان، باعث افزایش نیروی الکترواستاتیک و سطح مخصوص می‌شود و این، امر گیرش و سخت‌شدن سیمان را تسریع می‌کند (کی و استراو، ۲۰۰۵؛ آیو، ۲۰۰۶؛ هانه‌هارا و ایچیکاوا، ۲۰۰۱). از سوی دیگر، افزایش نانوسیلیس در سیمان باعث افزایش مقاومت فشاری سیمان، به‌ویژه در سال‌های اولیه می‌شود (جینبرا و همکاران، ۲۰۰۴؛ نظری و همکاران، ۲۰۱۰).

پژوهش‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که مقاومت‌های فشاری و خمشی ملات‌های سیمان اصلاح‌شده با نانوسیلیس یا مونت‌موریولیت‌های اصلاح‌شده‌ی آلی، بهتر از ملات‌های سیمان معمولی است (کوا و همکاران، ۲۰۰۶؛ نظری و همکاران، ۲۰۱۰). از سوی دیگر، نانوذراتی که به‌طور یکنواخت در خمیر سیمان پراکنده شده باشند، سرعت هیدراسیون را به دلیل فعالیت زیاد افزایش می‌دهند (کینگ و همکاران، ۲۰۰۷)؛ همچنین نانوسیلیس ظرفیت مقاومت در برابر تراوایی آب و دوام نسبت به نفوذ یون سولفات را بهبود می‌بخشد (وان‌جو و همکاران، ۲۰۰۷؛ لی و همکاران، ۲۰۰۴).

وقوع ترک در طول عمر یک سازه بتنی، اجتناب‌ناپذیر است. ترک‌ها می‌توانند به علت بارگذاری بیش‌ازحد، تغییرات حجمی ناشی از دمای زیاد، خزش، جمع‌شدگی، روش‌های ساخت‌وساز نامناسب، طراحی نادرست یا سازوکارهای زوال‌مانند واکنش قلیایی-سیلیسی و دوره‌های ذوب و یخ ایجاد شوند؛ همچنین وقوع ترک ممکن است سازه را از لحاظ مکانیکی تضعیف کند. عرض ترک عامل بسیار مؤثری بر مکانیزم‌های خودترمیمی می‌باشد. در بسیاری از تحقیقات بر لزوم کنترل عرض ترک تأکید شده است (لی و همکاران، ۲۰۰۴؛ جی، ۲۰۰۵).

از این رو توسعه‌ی نوع جدیدی از بتن که بتواند با خودترمیمی، با اثرات ترک‌خوردگی مقابله کند، بسیار مطلوب است. در سال‌های اخیر پژوهش‌های مربوط به خودترمیمی بتن با قراردعی ماده‌ی خودترمیمی در تیوب‌های توخالی متخلخل یا در لوله‌های شیشه‌ای شکننده انجام شده است (کامپیلو و همکاران، ۲۰۰۷؛ کان و همکاران، ۲۰۱۰؛ یانگ و همکاران، ۲۰۰۹؛ براون و همکاران، ۲۰۰۴)؛ اما به بررسی و تولید ماده‌ای چندمنظوره که هم دوام و مقاومت بتن را افزایش دهد و هم در هنگام وقوع ترک، موجب ترمیم بتن شود، توجهی نشده است. بر این اساس، در این پژوهش تلاش شده است، ماده‌ی سیمانی جدیدی سنتز شود که علاوه بر افزایش مقاومت و دوام بتن، در هنگام وقوع ترک به صورت هوشمند فعال شود و ترک ایجادشده را ترمیم کند.

۲. مواد و روش‌ها

مواد سیمانی استفاده‌شده در این پژوهش، سیمان پرتلند و نانوکپسول سنتز شده است. سیمان استفاده‌شده سیمان تیپ ۲ کارخانه‌ی سیمان هگمتان می‌باشد که با استاندارد ۳۸۹ ایران منطبق است. ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی سیمان در جدول ۱ آورده شده است. در روند سنتز نانوکپسول‌ها، ماده‌ی خودترمیمی استایرن که ماده‌ی پلیمری است در یک کره با روکش سیلیسی جا داده می‌شود. برای سنتز این نانوکپسول هوشمند، چهار مرحله‌ی اصلی انجام می‌شود:

الف) در ابتدا ماده‌ی خودترمیمی استایرن ۱ به نانوپلی‌استایرن تبدیل می‌شود. برای



این کار نخست مقدار معینی پی‌وی‌پی ۱ و ای‌بی‌آی ۲ را به ترکیب استون ۳ و آب‌دیونیزه که حلال واکنش می‌باشد اضافه کرده، با استفاده از همزن مغناطیسی، اختلاط به مدت ۱۵ دقیقه انجام می‌شود تا سوسپانسیون کاملاً همگن شود. سپس ۲ گرم استایرن را به محلول اضافه کرده، به مدت یک ساعت در دمای ۲۴ درجه سلسیوس نگه‌داری می‌شود. محلول به‌دست‌آمده تحت گاز نیتروژن، به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۸۵ درجه سلسیوس قرار داده می‌شود. در این مرحله هسته‌ی نانوپلی‌استایرن تشکیل می‌شود.

ب) در مرحله‌ی دوم، لازم است تا نانوپلی‌استایرن تشکیل شده با استفاده از روشی مناسب، از حلال‌های آب و استون جدا شود. مناسب‌ترین روش برای انجام این مرحله، استفاده از غشای سلولزی ۴ می‌باشد. غشاهای سلولزی حفره‌هایی با اندازه‌های معین (۵ nm) دارند که تحت تأثیر اتانول ۵ خالص، حلال‌هایی را که تحت تأثیر واکنش قرار نگرفته‌اند از ذرات نانوپلی‌استایرن که درون کیسه قرار گرفته‌اند جدا می‌سازند.

ج) مرحله‌ی سوم که مهم‌ترین مرحله در روند سنتز نانوموادها محسوب می‌شود، انتخاب روکشی مناسب برای نانوهسته‌ی تولیدشده برای ایجاد ویژگی‌های مدنظر در نانوکپسول‌ها می‌باشد. روکش کردن به وسیله‌ی تترائیل اورتوسیلان ۶ انجام می‌شود.

د) در مرحله‌ی چهارم، محلول آمونیاک ۷ به محلول اضافه می‌شود و در ادامه تترائیل اورتوسیلان را به تدریج به محلول اضافه کرده، به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس نگهداری می‌شود. رسوب به‌دست‌آمده را با سانتریفیوژ با سرعت rpm ۴۰۰۰ جدا کرده و به‌منظور حذف موادی که تحت واکنش قرار نگرفته‌اند، ۵ بار با آب دیونیزه شستشو داده می‌شود. رسوب به مدت ۲۵۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سلسیوس داخل گرم‌خانه قرار داده می‌شود تا خشک گردد. ماده‌ی به‌دست‌آمده را برای تولید نانوکپسول پلیمری، به وسیله‌ی آسیاب ساچمه‌ای با نسبت ۱ به ۱۰ آسیاب می‌شود. در

1. Poly(vinylpolypyrrolidone)(pvp)
2. AIBA- $\{=NC(CH_3)2C(=NH)NH_2\}2.2HCl$
3. Acetone- CH_3COCH_3
4. Cellulose Membrane
5. Ethanol- C_2H_5OH
6. TEOS- $C_8H_{20}O_4Si$
7. Ammonia- NH_3

شکل ۱ مراحل سنتز نانوکپسول‌های پلیمری با روکش سیلیکاتی به صورت خلاصه ارائه شده است.

به دلیل اینکه ذرات نانوکپسول دارای سطح ویژه بسیار بالایی می‌باشند و تمایل زیادی به کلوخه‌شدن و نیز کاهش آب دارند، از فوق روان‌کننده نفتالین سولفونات استفاده شد. سنگ‌دانه‌های مصرفی، سنگ‌دانه‌های رودخانه‌ای با حداکثر اندازه‌ی $5/12\text{ cm}$ برای شن و عبوری از الک ۴ برای ماسه است. وزن مخصوص اشباع با سطح خشک ریزدانه طبق ASTM C128-01 برابر با $2/51\text{ g/cm}^3$ برای ریزدانه و $2/63\text{ g/cm}^3$ برای درشت‌دانه است. طرح‌های اختلاط براساس استاندارد ۹۸-ACI ۲۱۱.۲ و با نسبت ماسه به شن ۱/۱، نسبت آب به سیمان ۰/۴۵، عیار سیمان (تیپ ۲) $350\text{ کیلوگرم بر مترمکعب}$ و نانوکپسول به میزان ۱۰ درصد وزنی مواد سیمانی در نظر گرفته شدند. در این طرح از فوق روان‌کننده به مقدار $0/85$ درصد مواد سیمانی استفاده شده است. خلاصه‌ی طرح اختلاط در جدول ۲ ارائه شده است.

برای تعیین دوام بتن در برابر دوره‌های ذوب و یخ، نمونه‌های بتن در چرخه‌های ذوب و یخبندان بین -17 و $+4$ درجه سلسیوس قرار گرفته است (ASTM, 2003). باید توجه شود که ذوب نمونه‌ها در مجاورت هوا انجام می‌شود. پس از اینکه تعداد چرخه‌های آزمایش که ۱۵۰ در نظر گرفته شده بود به پایان رسید، آزمون سرعت پالس فراصوت ۱ روی نمونه‌ها انجام شد. راحتی و سهولت انجام آزمایش، هزینه‌ی کم، آسیب‌نرساندن به اعضاء، مخرب‌نبودن آزمایش و روش بسیار آسان در محاسبات و تعیین نتایج، از جمله فواید و مزیت‌های روش انجام آزمایش فراصوتی است.

فرکانس پالس‌های ارسالی از طرف دستگاه ۵۴ کیلوهرتز بود و مدت‌زمان انتقال پالس برحسب میکروثانیه و با دقت ۰/۱ میکروثانیه بر روی صفحه‌ی دیجیتالی نمایش داده می‌شد. روی هر نمونه به تعداد ۵ قرائت از زمان عبور پالس در نقاط مختلف سطح بتن انجام شد تا اینکه تقریباً تمامی سطح نمونه و در نتیجه تمام حجم نمونه مورد آزمایش قرار گیرد. پس از اتمام آزمون، میانگین نتایج به دست آمده به منزله‌ی مدت‌زمان



مطالعه و بررسی تأثیر نانوذرات سیلیکات پلیمری بر مقاومت و دوام بتن ...

انتقال پالس برای نمونه‌ی مدنظر به ثبت رسید.

پس از محاسبه‌ی زمان انتقال پالس و با توجه به اینکه طول مسیر انتقال ۱۰۰ میلی‌متر بود، با استفاده از رابطه‌ی ۱ سرعت انتقال پالس فراسوت برحسب km/s محاسبه شده است. شایان‌ذکر است. در این پژوهش از روش انتقال مستقیم استفاده شد (مالوترا، ۲۰۱۰).

$$V=L/T \quad (1)$$

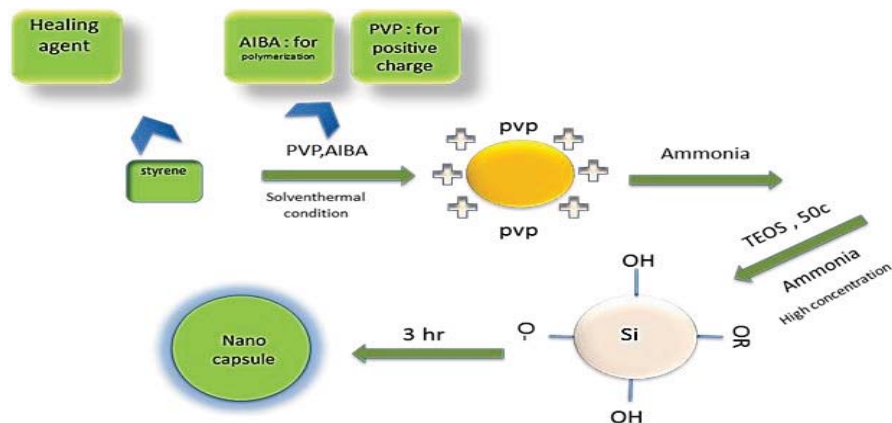
در رابطه‌ی ۱، L : طول مسیر انتقال برحسب کیلومتر (km) و T : مدت‌زمان انتقال پالس از میان بتن برحسب ثانیه (s) و V : سرعت انتقال پالس در بتن برحسب کیلومتر بر ثانیه است.

جدول ۱: مشخصات شیمیایی سیمان تیپ (II)

اجزا	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	K2O	Na2O	SO3	CL	LOI	IR	C3S	C2S	C3A	C4AF
سیمان تیپ (II)	۲۱/۴۵	۴/۹۵	۳/۸۲	۶۳/۲۴	۱/۵۵	۰/۷۵	۰/۴۸	۲/۴۳	۰/۰۲۱	۱/۱۵	۰/۴۳	۴۸/۲۰	۲۵/۴۵	۹/۶۵	۱۱/۶۲

جدول ۲: خلاصه‌ی طرح اختلاط

SSSD (kg/m3)	GSSD (kg/m3)	SP	W (kg/m3)	N.C (kg/m3)	C (kg/m3)
۸۸۲/۶	۸۷۴/۴	۲/۸۵	۱۵۷/۵	۳۵	۳۱۵



شکل ۱: مراحل سنتز نانوکپسول

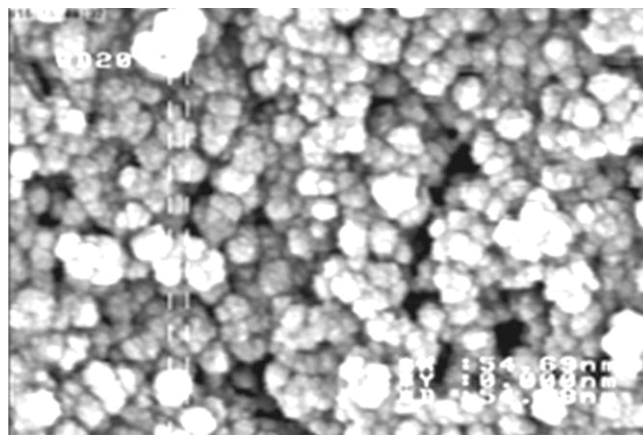
به منظور بررسی تأثیر نانوکپسول، آزمون‌هایی مطابق جدول ۳ و براساس طرح اختلاط مدنظر ساخته شد. شایان ذکر است برای بررسی میزان خطا، از هر آزمون ۱۰ عدد تهیه شد. نمایه‌های ارائه شده در جدول ۳، به ترتیب بیان‌کننده‌ی S: نمونه، B: نمونه‌ی مرجع، N: نمونه‌ی شاهد غنی شده با نانوکپسول و C: دوره‌ی ذوب و یخ می‌باشد. همه‌ی آزمون‌ها به مدت معین در حمام رطوبت نگهداری شده است (وایت‌هارست، ۱۹۵۱). برای ثابت نگاه داشتن تأثیر دما بر مقاومت بتن، تمام نمونه‌ها در دمای 22 ± 2 درجه سلسیوس نگهداری شده است. مقاومت فشاری همه‌ی آزمون‌ها در سنین ۷ و ۲۸ روزه با دستگاه جک بتن شکن تعیین شد. پس از فرایند سنتز نانوکپسول‌ها و همچنین پس از عملیات اختلاط نانوکپسول‌ها در بتن برای بررسی عملکرد نانوکپسول‌ها، از همه‌ی نمونه‌ها تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی تهیه شده است.

جدول ۳: طبقه‌بندی نمونه‌های بتن ساخته شده

نام طرح	توضیحات
SB	نمونه‌ی بتنی ۱۰*۱۰*۱۰ بدون نانوکپسول و نگهداری شده در شرایط عادی
SBC	نمونه‌ی بتنی ۱۰*۱۰*۱۰ بدون نانوکپسول و قرارگرفته در معرض دوره ذوب و یخ
SN	نمونه‌ی بتنی ۱۰*۱۰*۱۰ دارای نانوکپسول و نگهداری در شرایط عادی
SNC	نمونه‌ی بتنی ۱۰*۱۰*۱۰ دارای نانوکپسول و قرارگرفته در معرض دوره ذوب و یخ

۳. بحث و بررسی

بهترین روش برای اثبات شکل‌گیری نانوکپسول‌های پلیمری، تهیه‌ی تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) است. تصاویر تهیه‌شده از نمونه‌های سنتز شده‌ی نانوکپسول‌های پلیمری با روکش سیلیکاتی در شکل ۲ نشان داده شده است. تصویر ارائه شده در شکل ۲، شکل‌گیری صحیح نانوکپسول‌ها و قرارگیری ذرات خودترمیمی را در داخل نانوکپسول‌هایی با اندازه‌هایی حدود ۳۰nm تا ۵۰nm نشان می‌دهد. براساس تصاویر ارائه شده در شکل ۲، بیشتر ذرات سطحی کاملاً کروی هستند و پوسته‌ای کاملاً بسته شده دارند. شایان ذکر است، افزایش در مدت زمان سولفوناته شدن، قطبیت و تقارن سطح را افزایش می‌دهد که می‌تواند به نوبه خود سطح برخورد ذرات را با محیط اطراف کاهش دهد.



شکل ۲: نانوکپسول‌های سنتز شده

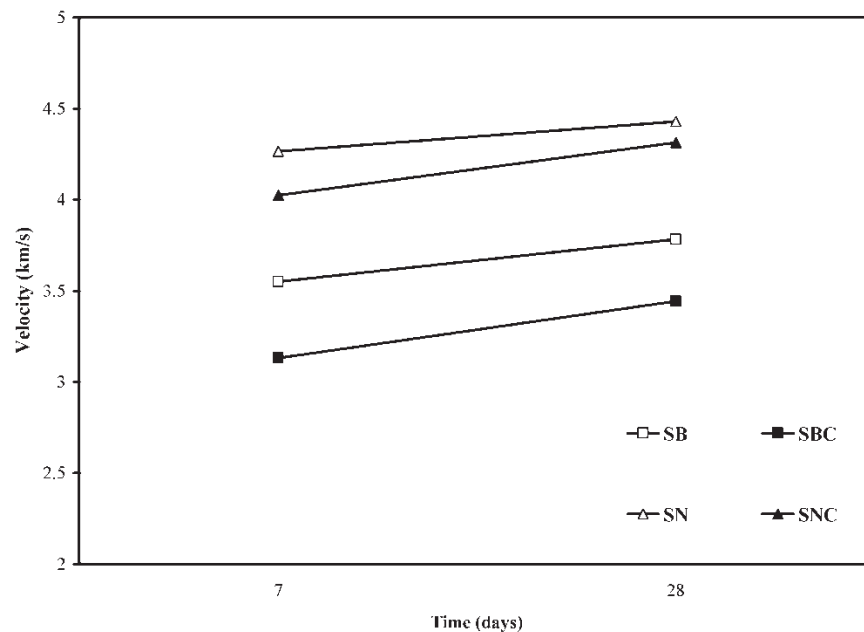
شکل ۳، نتایج آزمایش سرعت پالس فراصوت را در نمونه‌های فاقد نانوکپسول و نمونه‌های غنی‌شده با نانوکپسول نشان می‌دهد. براساس نتایج ارائه‌شده در همه‌ی نمونه‌ها، با افزایش سن عمل‌آوری، سرعت پالس فراصوت افزایش یافته است؛ به‌نحوی که افزایش ۴ درصد تا ۹ درصد سرعت پالس فراصوت در نمونه‌ها دیده می‌شود. در حقیقت پیشرفت واکنش‌های پوزولانی و تشکیل ترکیبات CSH و CAH موجب کاهش حفره‌های بتن و افزایش سرعت پالس فراصوت شده است.

براساس نتایج ارائه‌شده در شکل ۳، پدیده‌ی ذوب و یخ موجب کاهش سرعت پالس فراصوت عبوری در همه‌ی نمونه‌های شده است؛ به‌نحوی که در نمونه‌های مرجع که تحت سیکل ذوب و یخ قرار گرفته‌اند، سرعت پالس فراصوت برای نمونه‌های ۷ روزه و ۲۸ روزه به ترتیب حدود 420 m/s و 340 m/s کاهش یافته است. بی‌شک وقوع میکرو و نانوترک‌ها در نمونه‌های تحت دوره‌ی ذوب و یخ، موجب کاهش سرعت عبوری شده است.

نتایج سرعت پالس فراصوت در شکل ۳، نشان‌دهنده‌ی افزایش درخور توجه سرعت در نمونه‌های غنی‌شده با نانوکپسول‌های پلیمری (SN) است. براساس نتایج ارائه‌شده در نمونه‌های حاوی نانوکپسول، سرعت پالس فراصوت عبوری از نمونه‌ها حدود 700 m/s افزایش یافته است. در حقیقت سرعت پالس فراصوت نسبت به نمونه‌ی مرجع (SB)، به ترتیب در سنین ۷ و ۲۸ روزه ۲۰ درصد و ۱۷ درصد افزایش یافته است. در حقیقت روکش‌های سیلیسی نانوکپسول‌ها در واکنش‌های پوزولانی هیدراسیون سیمان مداخله می‌کنند. روکش‌های نانوسیلیس باعث می‌شود تا سیلیس فعال (SiO_2) در بتن با محلول هیدروکسید کلسیم (Ca(OH)_2) آزاد ناشی از خمیر سیمان موجود در منافذ مویین ترکیب شود و کریستال سیلیکات کلسیم هیدراته نامحلول تولید کند و در نهایت باعث تراکم ساختار خمیر سیمان و کاهش نفوذپذیری و افزایش سرعت عبوری پالس فراصوت می‌شود.

بررسی نمونه‌های غنی‌شده با نانوکپسول که تحت تأثیر دوره‌ی ذوب و یخ قرار گرفته‌اند، به ترتیب کاهش ۴ درصد و ۲.۵ درصد سرعت پالس فراصوت را در نمونه‌های

۷ و ۲۸ روزه را نسبت به نمونه‌های مرجع غنی شده با نانوکپسول (SN) نشان می‌دهد. براساس نتایج ارائه شده، در نمونه‌های بدون نانوکپسول، دوره‌ی ذوب و یخ سرعت پالس فراصوت را حدود ۱۰ درصد کاهش می‌دهد؛ اما در نمونه‌ی غنی شده با نانوکپسول، این کاهش تنها حدود ۵/۲ درصد است. در حقیقت عملکرد نانوکپسول‌ها در مواجهه با میکرو و نانوترک‌ها و عملکرد هسته‌ی مرکزی نانوکپسول‌ها به منزله‌ی ماده ترمیم‌کننده و جلوگیری از رشد ترک‌ها، موجب کاهش سرعت پالس فراصوت عبوری شده است.



شکل ۳: نمودار آزمون‌های آزمایش سرعت پالس فراصوت

از سوی دیگر براساس نتایج ارائه شده در شکل ۳، در نمونه‌های غنی شده با نانوکپسول که تحت دوره‌ی ذوب و یخ قرار گرفته‌اند (SNC)، نسبت به نمونه‌های مرجع تحت دوره‌ی ذوب و یخ (SC)، سرعت پالس فراصوت افزایش ۸۷۱ m/s یا به عبارتی ۲۵ درصدی نشان می‌دهد. در اینجا به وضوح می‌توان عملکرد مناسب هسته‌ی مرکزی نانوکپسول را به منزله‌ی ماده ترمیمی مشاهده کرد. در حقیقت در دوره‌ی ذوب و

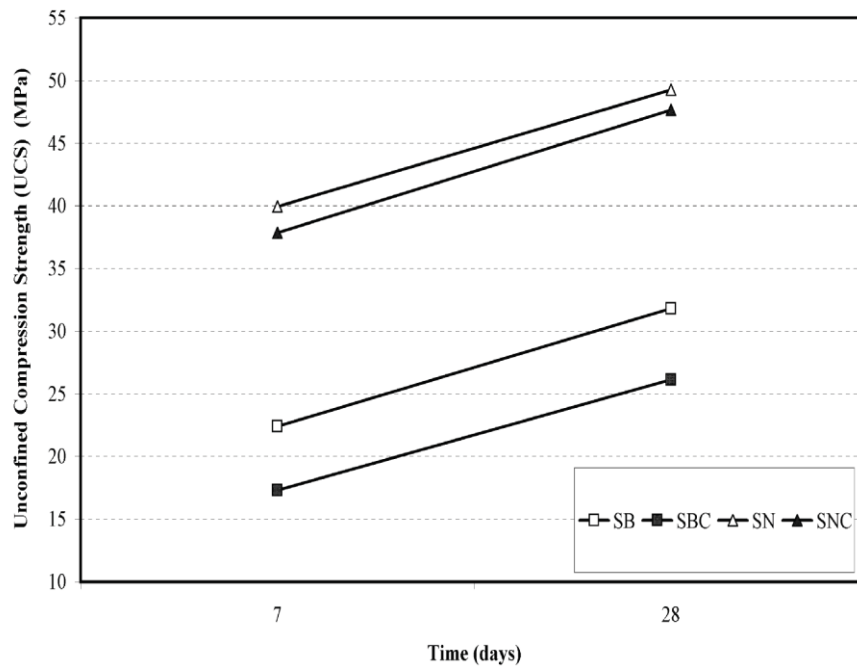
یخ به محض وقوع میکرو و نانوترک‌ها، نانوکپسول‌ها به صورت هوشمند به محض مواجهه با میکرو و نانوترک‌ها، نانوکپسول‌ها و نانوپلی‌استایرن‌ها را آزاد می‌کنند و پس از فرصت‌دهی مناسب برای گیرش، ماده‌ی ترمیمی نانوپلی‌استایرن ترک را ترمیم می‌کند. نانوپلی‌استایرن‌ها از افزایش عرض و طول میکرو و نانوترک‌ها جلوگیری کرده، ترک را ترمیم می‌کنند.

نکته درخور توجه دیگر در شکل ۳ افزایش سرعت پالس فراصوت در نمونه‌ی اصلاح‌شده با نانوکپسول و قرار گرفته در فرایند دوره‌ی ذوب و یخ نسبت به نمونه‌ی مرجع (SB) می‌باشد. براساس نتایج ارائه‌شده، سرعت پالس فراصوت در نمونه‌ی SNC نسبت به نمونه SB حدود ۱۴ درصد افزایش یافته است.

براساس نتایج ارائه‌شده فرضیه‌ی عملکرد خودترمیمی به این صورت بیان می‌شود که نانوکپسول‌ها در روند و پروسه‌ی هیدراسیون سیمان در مقیاس نانو، در وهله‌ی اول دخالت می‌کنند و به کاهش نفوذپذیری در نانساختار سیمان هیدراته منجر می‌شود. روکش‌های سیلیسی نانوکپسول‌ها در واکنش‌های پوزولانی هیدراسیون سیمان مداخله می‌کنند. پیوستگی قوی میان نانوکپسول‌ها و مخلوط سیمانی، می‌تواند به علت سطح تماس زیاد بین دو فاز باشد. پس از قرارگیری نمونه‌ها در شرایط ذوب و یخبندان و ایجاد نانو و میکرو ترک‌ها، نانوکپسول‌ها در برخورد با ترک‌ها ماده‌ی ترمیمی را در ترک‌ها آزاد کرده و پس از فرصت‌دهی مناسب برای گیرش، بتن هوشمندانه ترمیم می‌شود.

در مرحله‌ی بعدی پژوهش، مقاومت فشاری آزمون‌هایی ارزیابی شده است که در آزمایش غیر مخرب پالس فراصوت موردسنجش قرار گرفته‌اند. براساس نتایج ارائه‌شده در شکل ۴ مقاومت نمونه‌های حاوی نانوکپسول (SN) حدود $17/4 \text{ MPa}$ در سنین ۷ و ۲۸ روزه نسبت به نمونه‌ی مرجع بدون نانوکپسول (SB) افزایش یافته است. افزایش ۷۸ درصدی مقاومت فشاری آزمون‌های ۷ روزه و ۵۴ درصدی آزمون‌های ۲۸ روزه در آزمون‌های حاوی نانوکپسول؛ به دلیل حضور پوسته‌ی نانوسیلیسی نانوکپسول‌ها می‌باشد. به عبارتی، نانوسیلیس‌ها در واکنش‌های پوزولانی به دلیل سطح مخصوص

زیاد، بسیار مؤثر عمل کرده، منافذ ریز را پر می‌کنند. سیلیس فعال با هیدروکسید کلسیم آزاد ناشی از خمیر سیمان موجود در منافذ موئین ترکیب شده، کریستال سیلیکات کلسیم نامحلول تولید می‌کند و در نهایت باعث تراکم ساختار خمیر سیمان و افزایش مقاومت فشاری بتن شده است.



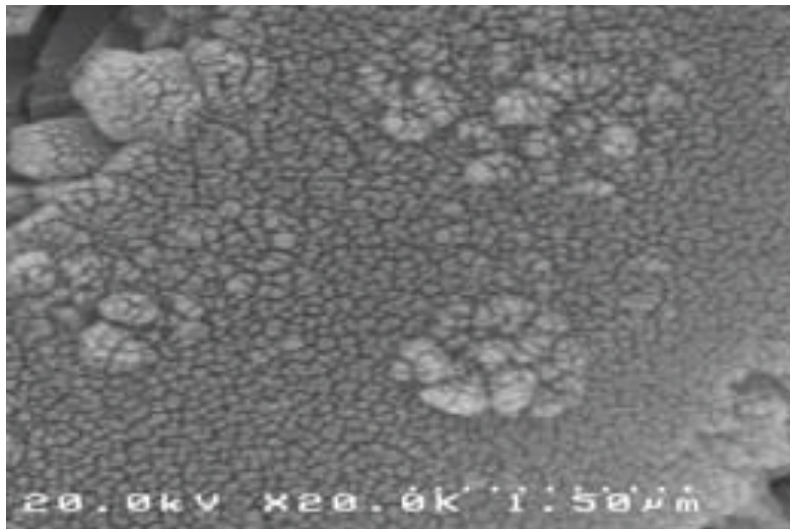
شکل ۴: منحنی مقاومت فشاری محدوده‌نشده‌ی آزمون‌ها

بررسی نتایج حاصل از آزمون‌ها پس از قرارگیری تحت دوره‌ی ذوب و یخ، به‌وضوح عملکرد هسته‌ی مرکزی نانوکپسول‌ها را نشان می‌دهد. براساس نتایج ارائه‌شده در شکل ۴، در نمونه‌های فاقد نانوکپسول، کاهش ۲۲ درصدی و ۱۷ درصدی مقاومت فشاری در سنین ۷ روزه و ۲۸ روزه مشاهده می‌شود. این در حالی است که در نمونه‌های غنی‌شده با نانوکپسول، کاهش مقاومت فشاری تحت دوره‌های ذوب و یخبندان به حدود ۵ درصد و ۳ درصد در سنین ۷ و ۲۸ روزه می‌رسد. عملکرد مناسب هسته‌ی مرکزی نانوکپسول و آزادی نانوپلی‌استایرن به محض وقوع ترک و ترمیم ترک‌ها در ابعاد

نانو و میکرو، موجب کاهش نیافتن توجه برانگیز مقاومت فشاری نمونه‌ها تحت دوره ذوب و یخ شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۴) به‌طور کلی مقاومت فشاری در نمونه‌های غنی شده از نانوکپسول در همه‌ی نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های مرجع افزایش یافته است.

در بخش پایانی این پژوهش، برای اثبات نتایج بیان شده در آزمایش سرعت پالس فراصوت و مقاومت فشاری، ارزیابی ریزساختاری آزمون‌های حاوی نانوکپسول قبل و بعد از دوره‌ی ذوب و یخ بررسی شده است.

شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی سطح داخلی بتن را نشان می‌دهد که در معرض عامل وقوع ترک قرار نگرفته است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هسته‌ی مرکزی نانوکپسول‌ها که نقش خود ترمیمی را ایفا می‌کند، در این حالت فعال نشده است و تنها پوسته‌ی نانوسیلیسی نانوکپسول‌ها به فرایند هیدراسیون و واکنش‌های پوزولانی سیمان و افزایش میزان تشکیل ژل سیلیکات کلسیم هیدراته کمک کرده است.



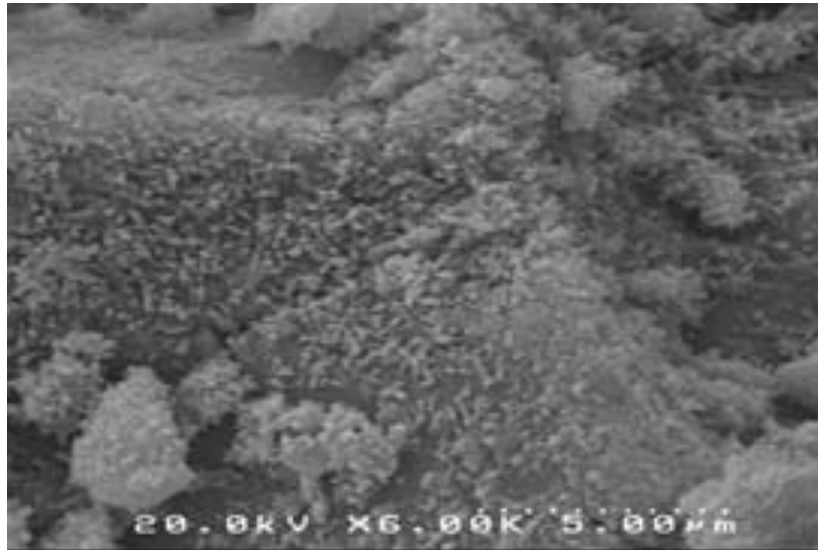
شکل ۵: سطح داخلی بتن حاوی نانوکپسول قبل از وقوع ترک

شکل‌های ۶ و ۷ سطح داخلی نمونه‌های غنی شده از نانوکپسول را نشان می‌دهد که در معرض ۱۵۰ دوره ذوب و یخ بوده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مکانیزم



مطالعه و بررسی تأثیر نانوذرات سیلیکات پلیمری بر مقاومت و دوام بتن ...

خودترمیمی نانوکپسول‌ها که به صورت رهاسازی نانوپلی‌استایرن‌ها و تغییر ساختار آن‌ها به نانوپلی‌استایرن‌های کشیده شده در وجوه ترک بعد از شکل‌گیری ترک می‌باشد به وقوع پیوسته است. همچنین نانوکپسول‌ها در وهله‌ی اول، سبب متراکم شدن ناحیه‌ی انتقالی خمیر سیمان شده‌اند؛ این را می‌توان ناشی از فعالیت شدید پوزولانی نانوذرات سیلیس و ایجاد ساختار ژل متراکم کلسیم سیلیکات هیدراته و نیز خاصیت ریز پرکنندگی بسیار زیاد این ذرات دانست. شایان‌ذکر است در شکل ۷ به وضوح آزاد شدن نانوپلی‌استایرن‌ها و کشیده شدن آن‌ها در ترک‌ها مشاهده می‌شود.



شکل ۶: تشکیل شدن ریزترک در بتن و شروع عملکرد نانوکپسول‌ها



شکل ۷: تشکیل نانواستایرن‌های کشیده‌شده در وجوه ترک

۴. نتیجه‌گیری

براساس مطالعات آزمایشگاهی انجام‌شده در این مقاله، نتایج زیر را می‌توان استخراج کرد:

الف) نانوماده سنتز شده دو ویژگی اساسی دارد. در مرحله‌ی اول، مانند یک نانوسیلیس عمل می‌کند و ویژگی‌های مقاومتی و دوامی بتن را افزایش می‌دهد؛ اما مزیت اصلی این طرح زمانی آشکار می‌شود که نانوکپسول‌ها در مرحله‌ی دوم فعالیت خود وارد عمل می‌شوند و تحت شرایط و ویژگی‌های خاص ایجاد شده، مواد ترمیمی را در زمان وقوع ترک به محل ترک‌ها دارورسانی می‌کنند.

ب) مزیت اصلی نانوکپسول‌ها هنگامی به اثبات می‌رسد که تنها کاهش ۵ و ۲/۵ درصدی در اثر دوره‌ی ذوب و یخ در مقاومت فشاری و سرعت پالس نمونه‌های حاوی نانوکپسول نسبت به نمونه‌های فاقد آن و نگهداری شده در شرایط عادی در سنین ۷ و ۲۸ روزه اتفاق می‌افتد. این مقادیر در نمونه‌های بدون نانوکپسول در آزمون مقاومت فشاری حدود ۲۰ درصد و در آزمون سرعت پالس فراصوت حدود ۱۱ درصد است.

ج) سطح ویژه، در نرخ واکنش پوزولانی عامل بسیار تأثیرگذاری است.



مطالعه و بررسی تأثیر نانوذرات سیلیکات پلیمری بر مقاومت و دوام بتن ...

نانوکپسول‌های سنتز شده با توجه به سطوح ویژه‌ی بسیار زیاد آن‌ها، نرخ مصرف آهک زیادی خصوصاً در سنین کم دارند.

د) با توجه به اینکه سطح ویژه‌ی بالا در سنین کم تر می‌تواند بسیار تأثیرگذار باشد و با افزایش سن مواد سیمانی درشت‌تر عملکرد بهتری دارند، افزایشی ۷۸ درصدی در سن ۷ روزه و ۵۴ درصدی در سن ۲۸ روزه، نتیجه‌ی جایگزینی ۱۰ درصدی نانوکپسول با مواد سیمانی و عملکرد اولیه‌ی آن به منزله نانوسیلیس بوده است که می‌تواند نتیجه‌ی ایجاد یکپارچگی و پیوستگی و نفوذناپذیری بیشتر ساختار بتن توسط نانوکپسول‌ها باشد.

ه) اگرچه تولید این گونه ماده‌ی سیمانی در مقیاس صنعتی تجهیزات خاص و هزینه زیاد نیازمند است به دلیل بازدهی بسیار خوب آن، به نظر می‌رسد که می‌تواند راهگشای بسیاری از مشکلات سازه‌های حساس باشد.

کتابنامه

- Aiu, M. (2006). "the Chemistry and Physics of Nano-Cement". a technical report from University of Delaware.
- ASTM C 666/C 666M – 03. Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing. USA:ASTM,2003.
- ASTM C597.(2005) The standard test method for pulse velocity through concrete. USA: ASTM.
- Brown, EN, White and SR, Sottos NR. Microcapsule induced toughening in a selfhealing.
- Byung-Wan Jo, Kim, Chang-Hyun Tae, Ghi-ho Park, Jong-Bin (2007). "Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles", Construction and building materials, vol. 21, p. 1351-1355.
- Campillo, I. Guerrero, A. Dolado, J. Porro, A. Ibáñez, J. Goñi, S. (2007). "Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements", Materials Letters 61, p. 1889–1892.
- Ginebra, P. Driessens, F. Planell, J.A. (2004), "Effect of the particle size on the micro and nanostructural featuresa calcium phosphate cement", a kinetic analysis, Biomaterials, vol. 25, p. 3453-3462.
- Hanehara, S. Ichikawa M. (2001). "Nanotechnology of cement and concrete", Journal of the Taiheiyo Cement Corporation, vol. 141, p. 47-58.



- Ji, Tao (2005), "Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂", *Cement and Concrete Research*, vol. 35, p. 1943 – 1947.
- Kan, I.I. Shi, H.S. Sakulic, A.R. and Li V.C., (2010) "Self-Healing Characterization of Engineered Cementitious Composite Materials", *ACI Materials Journal*, V. 107, No. 6, November-December.
- Ke, Y.C. Stroeve, P. (2005), "Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites". Amsterdam, Elsevier B.V, pp. 52-55, 330-341.
- Kuo, Wen-Yih Huang, Jong-Shin Lin Chi-Hsien (2006). "Effects of organo-modified montmorillonite on strengths and permeability of cement mortars". *Cement and Concrete Research*, vol. 36, p. 886-895.
- Li Hui, Xiao, Hui-gang Ou, Jin-ping (2004). "A study on the mechanical and pressuresensitive properties of cement mortar with nanophase materials", *Cement and Concrete Research*, vol. 34, p. 435-4.
- Li, Hui Xiao, Hui-gang Yuan, Jie Ou, Jinping (2004). "Microstructure of cement mortar with nanoparticles", *Composites Part B, Engineering*, Vol. 35, Issue 2, P. 185-189.
- Lines, M. G. (2008). "Nanomaterials for practical functional uses", *Journal of Alloys and Compounds* 449, pp: 242–245.
- Mallhotra V. "Testing Hardened Concrete: Nondestructive Methods", Detroit. MI: ACI Monograph No.9; 1976.
- Monteiro, M. Kirchheim, P. Chae, S. Fischer, P. MacDowell, A. Schaible, E. Wenk, R (2009), "Characterizing the nano and micro structure of concrete to improve its durability". *Cement and Concrete Composites*, Vol. 31, Issue 8, P. 577-584.
- Nazari, A. Riahi, S. Riahi, S. Shamekhi Seyedeh Fatemeh and Khademno, A. (2010), "Mechanical properties of cement mortar with Al₂O₃ nanoparticles", *Journal of American Science*, vol. 6(4), p. 94-97.
- Ouhadi, V.R., Amiri, M. and Goodarzi. A.R. (2012),. "The Special Potential of Nano-Clays for Heavy Metal Contaminant Retention in Geo-Environmental Projects ". *Journal of Civil and Surveying Engineering*, Vol: 45, Issue: 6, pp. 631-642.
- Ouhadi, V.R., and Amiri, M. (2011). "Geo-environmental Behaviour of Nanoclays in Interaction with Heavy Metals Contaminant", *Amirkabir J, Civil*, 42, 3, pp 29-36.
- polymer composite. *J Mater Sc*,39(5), 1703–10.



مطالعه و بررسی تأثیر نانوذرات سیلیکات پلیمری بر مقاومت و دوام بتن ...

- Qing, Ye Zenan, Zhang Deyu, Kong Rongshen, Chen (2007). "Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume", *Construction and Building Materials*, vol. 21, p. 539–545.
- Senff, L. Labrincha, A. Ferreira, M. Hotza, D. Repette, L. (2009). "Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars", *Construction and Building Materials*, Vol. 23, Issue 7, P. 2487-2491.
- Whitehurst, EA,(1951) Soniscope test concrete structures. *Journal of the American Concrete Institute*. 47, 443-444, 1951.
- Yang Y.Z., Lepech M., Yang E.H., and Li V.C.(2009), "Autogenous Healing of Engineered Cementitious Composites under Wet-Dry Cycles", *Cement and Concrete Research*, V. 39, 2009, pp. 382-390.